

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-197203

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl. G03G 9/087
G03G 9/08
G03G 9/113

(21)Application number : 04-231975 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 31.08.1992 (72)Inventor : NAKAMURA TATSUYA
NAGATSUKA TAKAYUKI
KASUYA TAKASHIGE
CHIBA TATSUHIKO
KANBAYASHI MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 03268202 Priority date : 19.09.1991 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TWO-COMPONENT DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing toner and a two-component developer which are suited to a high speed image formation and full coloring and are fast in the rise of electrification and enable to obtain a stable charge quantity for a long period. CONSTITUTION: The toner contains toner particles which contain a 0.1-15wt.% polyester resin which has 5-50mgKOH/g acid value and 1000-14000 weight-average molecular weight and a 16-50wt.% paraffin wax which has 50-90° C melting point. The resin component of the toner particles has 5000-45000 weight-average molecular weight and the toner particles are prepared by a suspension polymerization method from the monomer composition at least containing a polymeric monomer, the paraffin wax and the polyester resin. The toner has a 300-5000ppm water-absorbing quantity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2899177

[Date of registration] 12.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197203

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

9/08

9/113

G 0 3 G 9/ 08

3 3 1

3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-231975

(22)出願日 平成4年(1992)8月31日

(31)優先権主張番号 特願平3-268202

(32)優先日 平3(1991)9月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 永塚 貴幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 粕谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び静電荷像現像用二成分系現像剤

(57)【要約】

【目的】 高速画像形成化、フルカラー化に適し、帯電の立上がりが高く、安定した帯電量を長期間にわたって得ることのできる静電荷像現像用トナー及び二成分系現像剤を提供することにある。

【構成】 トナー粒子を含有するトナーであって、該トナー粒子は、5～50mg KOH/gの酸価及び1000～14000の重量平均分子量を有するポリエステル樹脂を0.1～15重量%、及び50～90℃の融点を有するパラフィン系ワックスを16～50重量%含有し、該トナー粒子の樹脂成分は、5000～45000の重量平均分子量を有し、該トナー粒子は、重合性単量体、パラフィン系ワックス及びポリエステル樹脂を少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたものであり、該トナーは、300～5000ppmの吸水量を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、

該トナー粒子は、 $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価及び $1000 \sim 14000$ の重量平均分子量を有するポリエステル樹脂を $0.1 \sim 1.5$ 重量%、及び $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の融点を有するパラフィン系ワックスを $16 \sim 50$ 重量%含有し、

該トナー粒子の樹脂成分は、 $5000 \sim 45000$ の重量平均分子量を有し、

該トナー粒子は、重合性単量体、パラフィン系ワックス及びポリエステル樹脂を少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたものであり、

該トナーは、 $300 \sim 5000 \text{ ppm}$ の吸水量を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナー粒子は、表層部に該ポリエステル樹脂を含有していることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 トナー粒子を含有するトナー及び磁性粒子を含有するキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤において、

該トナー粒子は、 $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ の酸価及び $1000 \sim 14000$ の重量平均分子量を有するポリエステル樹脂を $0.1 \sim 1.5$ 重量%、及び $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の融点を有するパラフィン系ワックスを $16 \sim 50$ 重量%含有し、

該トナー粒子の樹脂成分は、 $5000 \sim 45000$ の重量平均分子量を有し、

該トナー粒子は、重合性単量体、パラフィン系ワックス及びポリエステル樹脂を少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたものであり、

該トナーは、 $300 \sim 5000 \text{ ppm}$ の吸水量を有することを特徴とする静電荷像現像用二成分系現像剤。

【請求項4】 該磁性粒子は、表面が荷電制御性化合物を含有する樹脂で被覆されていることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用二成分系現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電荷潜像を現像するためのトナー及びこのトナー及びキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電氣的潜像を形成し、該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き記録材にトナー画像を転写した後、加熱及び/又は加圧或いは溶剤蒸気により定着し複写物を得る方法である。トナーを用いて現像する方法或いはトナー画像を定着する方法と

しては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。さらに近年においては、電子写真法に対し、高速複写化、高画質化が求められている。

【0003】 一般にトナーを製造する方法としては、熱可塑性樹脂中に染料・顔料の如き添加剤を溶融混合し或いは分散混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造する方法が知られている。

【0004】 これら粉碎法によるトナーにおいては、一般に不定形をしている為、潜像に対し忠実な再現を行うにも限度があり、高画質化に対して不利であった。粉碎法に於て高画質化をはかる為には、より小粒径に粉碎する必要がある。しかし、小粒径化はより多くのエネルギーが必要になること、及びトナー収率が悪くなることの如き問題点があった。

【0005】 これに対して、懸濁重合法によるトナー（以後、重合トナー）は、上記の欠点がないことに加えて、ワックスを内包化することができ、良好な定着性及び耐オフセット性が得られる。

【0006】 しかしながら、重合トナーにおいて小粒径化した場合に、高画質に適するような帯電量が安定的に得にくいことが明らかになってきた。重合トナーは、水系媒体中で造粒するので、帯電制御剤などの極性を有する物質は、表面に偏在することになる。この現象によって、少量の帯電制御剤を添加した場合でも、帯電が過剰となることがあり、帯電制御剤をさらに減ざると、帯電の立上がりが遅くなるという問題が生じる。さらに、帯電付与性能の弱い帯電制御剤を用いた場合も、帯電の立上がりが遅くなるという問題が生じやすい。

【0007】 特開昭60-238846号公報には、飽和ポリエステルを含有するトナーが提案されている。たしかに、ポリエステル樹脂を含有することで粒度分布のシャープ化を図ることは可能であるが、帯電特性の如きトナー特性において、帯電の立上がりの速さ及び長期間にわたる帯電量の安定性に関して満足できないことがある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナー及びこのトナー及びキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤を提供することである。

【0009】 本発明の目的は、高速画像形成化及びフルカラー化に適し、帯電の立上がりが速く、安定した帯電量を長時間にわたって得ることのできる静電荷像現像用トナー及びこのトナー及びキャリアを含有する二成分系現像剤を提供することである。

【0010】 本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再現性及びハイライト性に優れた画像を得ることのできる流動性に優れた静電荷像現像用トナー及びこのトナー及

(3)

3

びキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤を提供することである。

【0011】本発明の目的は、定着性及び耐ブロッキング性に優れた静電荷像現像用トナー及びこのトナー及びキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的は以下の構成により達成される。

【0013】すなわち、本発明は、トナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、該トナー粒子は、5～50mg KOH/gの酸価及び1000～14000の重量平均分子量を有するポリエステル樹脂を0.1～15重量%、及び50～90℃の融点を有するパラフィン系ワックスを16～50重量%含有し、該トナー粒子の樹脂成分は、5000～45000の重量平均分子量を有し、該トナー粒子は、重合性単量体、パラフィン系ワックス及びポリエステル樹脂を少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたものであり、該トナーは、300～5000ppmの吸水量を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーにより上記目的を達成する。

【0014】さらに、本発明は、トナー粒子を含有するトナー及び磁性粒子を含有するキャリアを含有する静電荷像現像用二成分系現像剤であって、該トナー粒子は、5～50mg KOH/gの酸価及び1000～14000の重量平均分子量を有するポリエステル樹脂を0.1～15重量%、及び50～90℃の融点を有するパラフィン系ワックスを16～50重量%含有し、該トナー粒子の樹脂成分は、5000～45000の重量平均分子量を有し、該トナー粒子は、重合性単量体、パラフィン系ワックス及びポリエステル樹脂を少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたものであり、該トナーは、300～5000ppmの吸水量を有することを特徴とする静電荷像現像用二成分系現像剤により上記目的を達成する。

【0015】本発明者らは、鋭意研究を行なった結果トナー粒子を含有するトナーの吸水量が300～5000ppmの範囲にある場合には、良好な帯電性を示すことを見出した。従ってトナー粒子を含有するトナーは、300～5000ppm、好ましくは500～3000ppmの吸水量を有することが良い。トナーに300ppm以上の水分が含まれることにより、発生した電荷が移動しやすい状態になるので帯電の立上がりが良好になるものと考えられる。このような帯電の立上がりの良い状態であれば、添加する帯電制御剤の量や種類を選択することによって、適正なレベルの帯電量が得られるようになる。トナー粒子を含有するトナーの吸水量が300ppmに満たない場合は、帯電の立上がりが遅くなり、帯電制御剤量を増やすことで、帯電の立上がりを良好にし

4

なければならなくなる。しかしながら、帯電制御剤量を増やすことは、トナー製造時における造粒性を著しく阻害したり、重合阻害を発生したりすることが多く、好ましくない。

【0016】トナー粒子を含有するトナーの吸水量が5000ppmを越える場合には、電荷が非常に移動しやすくなり、帯電リークが速く好ましくない。

【0017】比較的に吸水性の高いトナー樹脂を用いて調製したトナー粒子に用いる外添剤は疎水性である必要があることが好ましい。

【0018】すなわち、高温高湿環境にトナーを放置した場合に、トナー粒子だけでなく、外添剤も電荷が移動しやすい状態になると現像剤として帯電リークが速くなる。したがって、外添剤が疎水性でないと、この現象が起こりやすくなり、トナー飛散、カブリの原因となるからである。外添剤として用いる無機酸化物の疎水化度は10%以上が好ましい。

【0019】本発明では、BET法による比表面積が80m²/g以上である疎水性無機酸化物を外添することが好ましい。比表面積が80m²/g未満であると十分な流動性付与ができないことに加えて、トナー粒子表面を均一に覆うことが困難となり、本発明の作用効果が発揮されにくくなる。

【0020】無機酸化物としては、シリカ、アルミナ、酸化チタンが、細かい粒子を得やすいので好ましいが、これらに限定するものでない。

【0021】トナーの吸水量を300～5000ppmとする手段として特に好ましいものは、トナー粒子表層部にポリエステル樹脂を含有させることである。懸濁重合すべき重合性単量体にポリエステル樹脂を溶解させた単量体組成物から懸濁重合によってトナー粒子を製造すれば得ることができる。

【0022】ポリエステル樹脂は、カルボニル基が吸水サイトとなるため、吸水量の高い樹脂であり、さらに、立上がりの速い負帯電性を示す。

【0023】よって、本発明で用いるトナー粒子の表層部にポリエステル樹脂を含有させることは最適である。

【0024】本発明においては、トナー粒子の内部の構造に関しては少なくともA及びBの2種類の成分が存在し、A成分を主体とする相とB成分を主体とする相とに分離した構造が好ましい。A成分を主体とする相（A相）が表層部となり、B成分を主体とする相（B相）が中心部に存在する。A相が高軟化点を有する樹脂で、B相が低軟化点を有する樹脂である場合に好ましい組み合わせとなるが、トナーとなった時にA相とB相に相分離する組み合わせであれば、何ら限定するものではない。なお、ここで「主体とする」とは、構成成分のうちモル成分比が最も多いことを言う。

【0025】A相を構成する樹脂の好ましい範囲としては、GPCによる分子量分布で重量平均分子量M_wが5

(4)

5

000~45000、好ましくは、8000~42000であり、フローテスターによる流出開始点が65~100℃、好ましくは、70~90℃が良い。かかるA成分は、懸濁重合によって得られる樹脂であれば、いずれの樹脂も用いることができるが、帯電サイトとなりうる官能基や、紙の如き記録材との接着性を高める官能基を有していてもよい。A相を構成する樹脂の重量平均分子量Mwが5000に満たない場合、トナーの耐ブロッキング性が不良となり、重量平均分子量Mwが45000を超えるとカラートナーに必要な混色性が不良となる。

【0026】上記トナー粒子を調製するための懸濁重合に使用できる重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類単量体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きメタクリル酸エステル類単量体；アクリロニトリル単量体；メタクリロニトリル単量体；アクリルアミド単量体が挙げられる。

【0027】これらの単量体は、単独又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレン系単量体を単独で、又はほかの単量体と混合して使用すればトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0028】本発明に用いるB成分としては、50~90℃、好ましくは60~80℃の融点を有するパラフィン系ワックスが良い。

【0029】B成分の融点が50℃未満の場合には、定着する時に低温オフセットを助長して悪影響を与えてしまい、さらに、高温下においては、トナー表面に局在化しているポリエステル樹脂のマイブレーションを発生しやすくなり、帯電性を悪化させてしまうと言う問題点を生じてしまう。B成分の融点が90℃を超える場合には、トナー粒子の製造時にB成分が固化し造粒性が低下すると言う問題点が生じる。

【0030】このB成分のパラフィン系ワックスとしては、パラフィン及び、この酸化物又はグラフト化物の如きパラフィンの変性物が挙げられる。

【0031】本発明に用いられるパラフィン系ワックスの添加量としては、重合性単量体を基準にして、16~50重量%、好ましくは16~40重量%、より好まし

6

くは16~30重量%が良い。この範囲の添加量の場合、先に説明したトナーの内部構造が得られやすい。

【0032】すなわち、重合法トナーは、その製法上の特徴から、ワックスのような疎水性の物質はトナー粒子の内部に局在化しやすく、逆に親水性の物質はトナー粒子の表層部に局在化しやすい。

【0033】パラフィン系ワックスの添加量が16重量%に満たない場合、良好な定着性が得られなくなるばかりでなく、本発明の特徴であるポリエステル樹脂のトナー表層部への局在化が達成されにくくなり、本発明の効果が十分に得られない。つまり、ワックスを16重量%以上含有させることにより、初めてトナー中心部のワックスがポリエステル樹脂をトナー表層部へおしやろうとする力が働くのである。ワックスの添加量が50重量%を超えた場合は、造粒時の安定性が著しく乱れ、良好なトナー粒子が得られず好ましくない。

【0034】本発明においては、単量体組成物に極性基を有する樹脂としてアニオン性の重合体であるポリエステル樹脂を添加して重合を行なう。

【0035】本発明に用いるポリエステル樹脂としては、5~50mg KOH/gの酸価、好ましくは5~40mg KOH/gの酸価及び1000~14000の重量平均分子量、好ましくは5000~14000の重量平均分子量を有するものを用いることができる。

【0036】したがって広範な種類の多塩基酸と多価アルコールからなるポリエステル樹脂を使用することができる。例えば酸成分単量体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、しょうのう酸、シクロヘキサンジカルボン酸及びトリメリット酸が有用であり、アルコール成分単量体としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンの如きアルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが有用であって、これらの任意の組合せによって得られるポリエステル樹脂は、本発明に用いられる重合性単量体に可溶であるかぎり有効に使用することができる。

【0037】前記ポリエステル樹脂の添加量は、使用される重合性単量体の重量を基準にして、0.1~15重量%、好ましくは0.5~12重量%、より好ましくは1~10重量%が良い。ポリエステル樹脂の添加量が重合性単量体の重量を基準にして0.1重量%に満たない

7

場合には、本発明の効果である良好な帯電の立上がりが見られず、この添加量が重合性単量体の重量を基準にして15重量%を超えた場合には、着色剤の分散不良を招くことから造粒性が不良となる。

【0038】これらポリエステル樹脂は、1000ppm以上の吸水量を有するものが好ましく、より好ましくは2000ppm以上の吸水量を有するものが良い。ポリエステル樹脂であれば、あまり過剰な酸価にしなくても吸水量が高いので、他物性とのバランスが取りやすい。

【0039】本発明に使用されるポリエステル樹脂の酸価が5mg KOH/gに満たない場合、トナー表面への局在化が不十分となり、良好な帯電の立上がりが見られず、この酸価が50mg KOH/gを超える場合は、重合性単量体への溶解が不十分になることから、良好な造粒性が得られなくなる。

【0040】ポリエステル樹脂の重量平均分子量が1000に満たない場合には、低分子量のポリエステル樹脂がトナー表面に局在化することになるため、得られるトナーの耐ブロッキング性が不良となり、この重量平均分子量が14000を超える場合には、着色剤の分散性が低下し、造粒性が不良となる。

【0041】さらに、本発明においては、単量体組成物に、前述の特定のポリエステル樹脂を組合わせて、他の極性重合体（極性基を有する樹脂）を添加して重合しても良い。本発明に使用できる他の極性樹脂を以下に例示する。

【0042】カチオン性重合体としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体の重合体もしくはこの含窒素単量体とスチレン単量体又は不飽和カルボン酸エステル単量体との共重合体が挙げられる。

【0043】アニオン性重合体としては、ポリエステル樹脂が最も好ましく、他にアクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如き含ハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸単量体；不飽和二塩基酸単量体；不飽和二塩基酸無水物単量体；ニトロ系単量体の如き単量体の単独重合体及び共重合体もしくはそれらの単量体とスチレン系単量体との共重合体が挙げられる。

【0044】このような他の極性重合体は、重合性単量体の重量を基準にして、好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは0.5~12重量%、更に好ましくは1~10重量%が良い。

【0045】このような他の極性重合体は、1000ppm以上の吸水量を有するものが好ましく、より好ましくは2000ppm以上の吸水量を有するものがトナーの吸水量を300~5000ppmの範囲にする点でこの範囲が良い。

【0046】本発明において単量体組成物を懸濁重合す

(5)

8

るのに用いられる分散媒は、下記の無機化合物又は有機化合物のいずれかの適当な分散安定化剤を用いることができる。例えば、無機化合物として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプンが挙げられる。これらの分散安定化剤を水系分散媒に分散させて使用できる。この分散安定化剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.2~20重量部を使用することが好ましい。

【0047】さらに、これら分散安定化剤の微細な分散の為に、重合性単量体100重量部に対して、0.001~0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。この界面活性剤は上記分散安定剤の所期の作用を促進するものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが挙げられる。

【0048】これらの分散安定化剤の中で、リン酸カルシウムを用いた場合、粒度分布、トナー形状、トナー内部構造が好ましいものが得られ、本発明の効果がより一層発揮される。

【0049】リン酸カルシウムは、粉末状のものをそのまま用いてもよいが、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムの如き物質を用いて水中にてリン酸カルシウムを生成させ、それを用いる方法が好ましい。この方法を用いると、非常に細かい塩が得られ、安定した懸濁状態となるので造粒性がよい。トナー形状としても表面の凹凸の大きさ、数が好ましいものとなる。さらに、油滴が安定しているので、A相とB相との相分離が促進され、トナーの内部構造も好ましいものとなる。

【0050】本発明で用いられるトナー粒子は、以下の如き方法にて得られる。

【0051】重合性単量体に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤及びその他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機の如き混合機によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザーの如き混合機により分散せしめる。好ましくは、単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の粒径を有するように攪拌速度、時間を調整し造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、かつ粒子の沈降、浮遊が防止される程度の攪拌

(6)

9

を行えば良い。反応終了後、分散安定剤を除去し、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0052】上記工程において、重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。

【0053】この時、重合温度のコントロールの方法として、重合が進行している途中で温度を5~30℃上昇させる方法が好ましい。温度を上げることは、A相とB相との相分離も促進させると考えられる。

【0054】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサネ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性単量体の重量基準で0.5~20重量%の添加量が好ましい。本発明では、架橋剤を添加してもよく、好ましい添加量としては、重合性単量体の重量基準で0.001~15重量%である。

【0055】本発明においては、トナーの帯電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻害性、水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩、アミン系及びポリアミン系化合物が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物、含金属モノアゾ系染料化合物、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。この荷電制御剤の添加量としては、重合性単量体の重量基準で0.1~10重量%が好ましい。添加量が0.1重量%に満たない場合、本発明の効果である良好な帯電の立上がりが見られず、この添加量が10重量%を超えると、重合阻害が発生しやすく好ましくない。

【0056】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒の他、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブル

10

ー15、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6の如き染料、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファーストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、C. I. ピグメントレッド122、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B；ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、フタインアルイエローグリーンの如き顔料が挙げられる。

【0057】本発明においては重合法を用いてトナーを得る為、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に重合性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体系に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理の他、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、例えば、ポリオルガノシロキサンでグラフト処理を行っても良い。本発明では、磁性体を添加してもよいが、これも表面処理を行って用いるのが好ましい。

【0058】本発明に用いられるトナー粒子は、好ましくは2~12 μ m、より好ましくは4~9 μ mの重量平均粒径を有していることが良い。

【0059】本発明で用いられる各種特性付与を目的とした添加剤は、疎水性無機酸化物以外に、例えば、以下の様なものが用いられる。

- 1) 流動性付与剤：カーボンブラック、フッ化カーボン。
- 2) 研磨剤：金属酸化物（例えば、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロム）、窒化物（例えば、窒化ケイ素）、炭化物（例えば、炭化ケイ素）、金属塩（例えば、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム）。
- 3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末（例えば、フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン）、脂肪酸金属塩（例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム）。
- 4) 荷電制御性粒子：金属酸化物（例えば、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム

(7)

11

ム)、カーボンブラック。

【0060】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、複数併用しても良い。

【0061】次に、本発明における粒度分布測定について述べる。

【0062】測定装置としてはコールターカウンターT A-I I型(コールター社製)を用い、個数平均分布、体積平均分布を出力するインターフェース(日科機製)及びC X-1パーソナルコンピューター(キヤノン製)を接続して電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

【0063】測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を0.5~50mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターT A-I I型により、アパチャーとして100 μ mアパチャーを用いて2~40 μ mの粒子の粒度分布を測定して体積平均分布、個数平均分布を求める。

【0064】これら求めた体積平均分布、個数平均分布より、重量平均粒径D₄を得る。

【0065】本発明におけるワックスの融点の測定は、DSC-7(パーキンエルマー製)を用いて昇温速度10 $^{\circ}$ C/minで行い、1回目の昇温時のDSCカーブにおいて、最大の吸熱を示すピークの頂点の温度を、ワックスの融点とする。

【0066】本発明におけるトナー及び極性樹脂の吸水量の測定は、0.5 \pm 0.1gのサンプルを23 $^{\circ}$ C/60%RHの環境に3日間以上放置して、微量水分測定装置(AQ-6 平沼産業株式会社)にて測定する。(滴定用試薬ハイドラナルアクアライトRS)サンプルの加熱は、AQ-6とインターフェイスで接続し自動水分気化装置(SE-24 平沼産業株式会社)にて行う。

(110 $^{\circ}$ C設定、N₂ガス0.25リットル/分)極性樹脂の場合、重量平均粒径D₄が、約8 μ m程度の粉体としたものを用いる。

【0067】本発明に用いる無機酸化物の疎水性は、以下に述べる“メタノール滴定試薬”で判定する。

【0068】無機酸化物微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビュレットからシリカの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点はシリカ微粉体の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

【0069】トナーに外添された状態でも、無機酸化物

12

の疎水化度によって、トナーの水濡れ性が影響を受ける。これにより、トナーと無機酸化物を分離しなくても、無機酸化物の疎水性を判定できる。

【0070】本発明において、トナーのTHF(テトラヒドロフラン)を溶媒としたGPCによるクロマトグラフの分子量分布は次の条件で測定される。

【0071】40 $^{\circ}$ Cのヒートチャンバ中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100 μ l注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値をカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が10²~10⁷程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。なおカラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807及び800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(H_{XL})、G2000H(H_{XL})、G3000H(H_{XL})、G4000H(H_{XL})、G5000H(H_{XL})、G6000H(H_{XL})、G7000H(H_{XL})及びTSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0072】試料は以下のようにして作製する。試料をTHF中に入れ、数時間放置した後十分に振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルタ(ポアサイズ0.45~0.5 μ m、たとえば、マイショリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は樹脂成分が0.5~5mg/mlとなるように調整する。

【0073】本発明においては、前述のトナーとキャリアとを組合せて、静電荷像現像用の二成分系現像剤として用いることができる。

【0074】キャリアは、鉄粉、フェライト粉の如き磁性粒子及びこの磁性粒子の粉砕粉が樹脂中に分散されている磁性粒子分散樹脂粒子の如き磁性粒子が挙げられる。

【0075】この磁性粒子は、そのままキャリアとして用いることができるが、特に、表面を荷電制御性化合物を含有する樹脂で被覆したものがトナーの帯電発生効果が高いので、帯電の立上がりの方が更に速くなるため好ましい。

13

【0076】この荷電制御性化合物としては、正極性と負極性の荷電制御性化合物があるが、特にトナー粒子が、表面にポリエステル樹脂を含有し、トナーが負帯電性を示す場合には、磁性粒子の表面に被覆する樹脂に用いる荷電制御性化合物も負極性のものが好ましい。

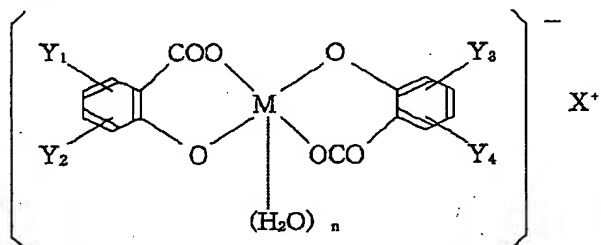
【0077】これは、おそらく、帯電の準位として比較的近い方が帯電の発生率が高くなるものと考えられる。

【0078】この正極性の荷電制御化合物としては、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルの如き含窒素単量体と、スチレン系単量体又は不飽和カルボン酸エステル単量体との共重合体の如きカチオン性重合体、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系染料、四級アンモニウム塩及びアミン系化合物が挙げられる。

【0079】負極性の荷電制御性化合物としては、ニトリル系単量体、含ハロゲン系単量体、不飽和カルボン酸単量体、不飽和二塩基酸単量体、不飽和二塩基酸無水物単量体及びニトロ系単量体の如き単量体の単独重合体及び共重合体、それらの単量体とスチレン系単量体との共重合体及びポリエステル樹脂の如きアニオン性重合体、含金属サリチル酸系化合物及び含金属モノアゾ系化合物が挙げられ、これらの中で含金属サリチル酸系化合物が好ましく、その中でも特に下記化合物が好ましい。

【0080】

【外1】



(式中、MはCo、Ni、Cu、Cr、またはFeを表わし、 X^+ はカチオンを表わし、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、及びnは0～2の整数を表わす。) 上述の如き帯電の立上りを良好にすることのできるキャリアを用いた二成分系現像剤は、帯電の分布も均一となり、結果的に二成分系現像剤の流動性が良好となる。

【0081】この理由は、帯電の分布が均一であればトナー同士の引力が働きのくからであると考えられる。

【0082】本発明の二成分系現像剤に用いる磁性粒子は、好ましくは5～100 μ mの重量平均粒径、より好ましくは20～80 μ mの重量平均粒径を有することが画像における細線再現性及びハイライト再現性の点で良い。

【0083】

【実施例】以下実施例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

(8)

14

【0084】なお、以下の配合における部数はすべて重量部である。

【0085】(実施例1) 0.1Mの Na_3PO_4 水溶液と1Mの $CaCl_2$ 水溶液を用意する。TK式ホモキサー(特殊機化工業製)の2リットルフラスコ中に0.1Mの Na_3PO_4 を322gとイオン交換水850gを投入し、12000rpmで撹拌した。1Mの $CaCl_2$ 水溶液48.4gを、60℃に加温した上記ホモキサー撹拌下に徐々に加え、 $Ca_3(PO_4)_2$ を含む分散媒を得た。

【0086】スチレン…180g

2エチルヘキシルアクリレート…20g

パラフィンワックス(m. p. 75℃)…60g

C. I. ピグメントブルー15…10g

ポリエステル樹脂(ビスフェノールA/フマル酸(Mw=1万; 酸価10、吸水量3000ppm)…10g

ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物…1g

【0087】上記処方のうち、C. I. ピグメントブルー15とジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物とスチレンだけをエバロマイルダ(荏原製作所製)を用いて予備混合を行った。次に上記処方すべてを60℃に加温し、溶解、分散して単量体混合物とした。さらに、60℃に保持しながら、開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10g及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート1gを加えて溶解し、単量体組成物を調製した。

【0088】前記ホモキサーの2リットルフラスコ中で調製した分散媒に、上記単量体組成物を投入した。60℃で、窒素雰囲気としたTKホモキサーを用いて、10000rpmで20分間撹拌し、単量体組成物を造粒した。その後、パドル撹拌翼で撹拌しつつ60℃で6時間反応させた後、80℃で10時間重合させた。

【0089】重合反応終了後反応生成物を冷却し、塩酸を加えて $Ca_3(PO_4)_2$ を溶解し、濾過、水洗乾燥することによりトナー粒子を得た。

【0090】得られたトナー粒子の粒径をコールターカウンターで測定したところ、重量平均粒径8.6 μ mでシャープな粒度分布を有していた。

【0091】次に得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gであり、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理したシリカ微粉体0.7部を外添しトナーを調製した。得られたトナーの吸水量を測定したところ1000ppmであった。

【0092】更に、このトナー7部に対し、平均粒径が50 μ mであり、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物をスチレン-メチルメタクリレート樹脂基準で10重量%含有するスチレン-メチルメタクリレート樹脂をコートしたフェライトキャリア93部を混合し、二成分系現像剤とした。

【0093】このようにして得られた二成分系現像剤を

(9)

15

用いて、キヤノン社製フルカラー複写機CLC-500
改造機にて、2万枚のランニングテストを行った。結果
を表1に示した。

【0094】(実施例2～5及び比較例1～12)表1
に示した処方にもとづき、実施例1と同様の操作を行な*

16

*い、各トナー及び二成分系現像剤を得た。結果を表1に
示した。

【0095】

【表1】

表1. トナー処方、物性及び評価結果

実施例 及び 比較例	ポリエステル樹脂 AV Mw 含有量	ワックス 種類 m.p. 含有量	樹脂 Mw	吸水量	帯電性	ブロッキング性 ^{*1}	造粒性 ^{*2}	画出し評価 ^{*3}	画出し評価 コメント	備考
実施例1	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	1000ppm	◎	◎	◎	◎	連続通紙1万枚 問題発生なし	ビスフェノールA/フマル酸 より成るポリエステル樹脂
実施例2	20 1.2万 5%	β774γ 75℃ 20%	4.2万	1500ppm	◎	◎	◎	◎		ビスフェノールA/フマル酸/トリ アリールエーテル系樹脂
実施例3	40 0.8万 5%	β774γ 75℃ 30%	3.5万	2500ppm	◎	◎	◎	◎		ビスフェノールA/フマル酸/トリ アリールエーテル系樹脂
実施例4	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	1050ppm	◎	◎	◎	◎		実施例1の原料をイソ ブチルアルコールに換えた
実施例5	10 1.0万 4%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	500ppm	◎	◎	◎	◎		実施例1の原料をイソ ブチルアルコールに換えた
比較例1	0 1.5万 5%	α774γ 145℃ 10%	4.0万	250ppm	△	○	○	△	帯電の立ち上がり が速くL/Lにて 画像濃度低下を 発生	ビスフェノールA/フマル酸 より成るポリエステル樹脂
比較例2	10 3.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	280ppm	△	◎	◎	△		実施例1の原料をイソ ブチルアルコールに換えた
比較例3	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 10%	4.0万	260ppm	△	◎	◎	△		実施例1の原料をイソ ブチルアルコールに換えた
比較例4	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 60%	-	-	-	-	-	-	-	トナー化できない
比較例5	60 1.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	-	-	-	-	-	-	-	トナー化できない
比較例6	10 900 5%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	1200ppm	○	×	○	×	トナー流動性が悪く、ハーフ トーンの再現性が低下	
比較例7	10 2.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	1100ppm	○	◎	△	△	細線再現性が低下	
比較例8	10 1.0万 20%	β774γ 75℃ 30%	4.0万	5500ppm	△	○	△	○	帯電性が悪く、H/Hにて帯電 が速く、画像濃度低下を発生	
比較例9	10 1.0万 5%	β774γ 40℃ 30%	4.0万	900ppm	○	×	◎	×	ハーフトーン再現性が低下	
比較例10	10 1.0万 5%	α774γ 100℃ 30%	4.0万	270ppm	△	○	△	○	L/Lにて画像濃度低下を発生	
比較例11	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	4.500	800ppm	○	×	○	×	細線再現性が低下	
比較例12	10 1.0万 5%	β774γ 75℃ 30%	7.0万	1100ppm	◎	◎	◎	◎	※実施例1のトナーとの混合性が悪く 帯電が速く、ハーフトーン再現性が低下	

※比較例1、2以外の比較例に用いたポリエステル樹脂は、実施例1と同一組成のものである。

*1 ブロッキング性：トナーを50℃の環境下に放置し
ブロッキング性について評価した。

◎：7日間以上でトナーのケーキ化なし。

○：5日間までトナーのケーキ化なし。

(10)

17

△：3日間までトナーのケーキ化なし。

×：3日間未満でトナーのケーキ化発生。

*₂ 造粒性：コールターカウンター測定より算出される変動係数（S. D）より評価した。

◎：35%未満

○：35%以上～38%未満

△：38%以上～40%未満

×：40%以上

*₃ 画出し評価：高温高湿H/H（30℃/80%Rh）環境下及び低温低湿L/L（23℃/5%Rh）環境下にて耐久評価した。

◎：1万枚以上

○：5000枚以上～1万枚未満

△：3000枚以上～5000枚未満

×：3000枚未満

【0096】（実施例6）実施例1で調製したシアントナーを有する二成分系現像剤と実施例4で調製したイエロートナーを有する二成分系現像剤をそれぞれキャノン

18

社製フルカラー複写機CLC-500に用いてグリーン色の画像を形成したところ、混色性に優れた鮮明なグリーン色の画像が得られ、かつ定着性にも優れており、1万枚の耐久においてもオフセット現象が生じることもなかった。

【0097】

【発明の効果】本発明のトナー及び、このトナーとキャリアを含有する二成分系現像剤は、重合性単量体、特定のポリエステル樹脂及び特定のパラフィン系ワックスを少なくとも含有する単量体組成物から懸濁重合法によって調製されたトナー粒子を含有し、該トナーは、①300～5000ppmの吸水量を有することから、高速画像形成化及びフルカラー化に適し、帯電の立上がりが速い、安定した帯電量を長期間にわたって得ることができ、②流動性に優れることから、画像濃度が高く、細線再現性及びハイライト性にも優れた画像を得ることができ、③定着性及び耐ブロッキング性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G

9/08

3 8 4

9/10

3 5 1

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 神林 誠

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内